

POLYETHER COPOLYMER FIBER

Patent Number: JP3199424
Publication date: 1991-08-30
Inventor(s): HAYASHI MIKIYA; others: 01
Applicant(s): IDEMITSU KOSAN CO LTD
Requested Patent: ☐ JP3199424
Application Number: JP19890338095 19891228
Priority Number(s):
IPC Classification: D01F6/66; D01F6/78
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject novel fiber having sufficiently high glass transition temperature and excellent heat-resistance, mechanical properties, spinnability and drawability by melt-spinning a specific polyether copolymer at a specific temperature.

CONSTITUTION: The objective fiber is produced by melt-spinning a polyether copolymer composed of the repeating units of formula I and formula II, containing the unit I at a molar ratio [I/(I+II)] of 0.1-0.5 and having a melt viscosity of ≥ 500 poise at 400 deg.C. The melt-spinning temperature is higher than the melting point of the copolymer by 10-70 deg.C. The above copolymer is preferably produced by reacting (A) a dihalogenbenzonitrile with (B) a 1,4-bis(4-halobenzoyl) benzene [the molar ratio A/(A+B) is 0.1-0.5] and (C) equimolar amount of 4,4'-biphenol (based on A+B) in the presence of an alkali metal compound and a neutral polar solvent and copolymerizing 0.9-0.5mol (based on 1mol of A+B) of the component B to the reaction product.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-199424

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)8月30日

D 01 F 6/66

7199-4L

// C 08 G 65/40

NQW

7199-4L

6917-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑬ 発明の名称 ポリエーテル系共重合体繊維

⑭ 特 願 平1-338095

⑮ 出 願 平1(1989)12月28日

⑯ 発 明 者 林 幹 也 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
 ⑯ 発 明 者 松 尾 茂 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
 ⑰ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 ⑱ 代 理 人 弁理士 穂高 哲夫

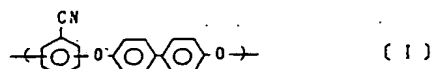
明細書

1. 発明の名称

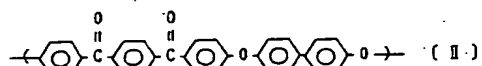
ポリエーテル系共重合体繊維

2. 特許請求の範囲

1. 次の一般式(I)



で表される繰り返し単位及び次の式(II)



で表される繰り返し単位からなり、前記式

(I)で表される繰り返し単位の含有量と前記式(II)で表される繰り返し単位の含有量との合計に対する該式(I)で表される繰り返し単位の含有量の割合(モル比{(I)/(I)+(II)})が0.1~0.5であると

ともに、400℃における熔融粘度が500ポイズ以上であるポリエーテル系共重合体を、その融点よりも10ないし70℃高い温度に

おいて熔融紡糸してなることを特徴とするポリエーテル系共重合体繊維。

2. 請求項1に記載のポリエーテル系共重合体を、その融点よりも10ないし70℃高い温度において熔融紡糸した後、そのガラス転移温度よりも10ないし60℃高い温度において、延伸倍率1.5以上に延伸してなることを特徴とするポリエーテル系共重合体繊維。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ポリエーテル系共重合体繊維に関し、更に詳しく言うと、耐熱性、機械的強度等に優れ、例えば、複合材料の素材、繊維物材料などとして好適に使用することができるポリエーテル系共重合体繊維に関する。

(従来技術)

近年、耐熱性、機械的強度に優れた種々のエン

エンジニアリング樹脂が開発され、これらよりなる繊維が広い分野で用いられているが、種々の面で十分に満足しておらず、新しい素材からなる繊維の開発が望まれている。

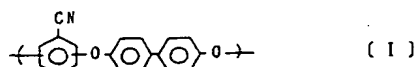
例えば、エンジニアリング樹脂のひとつとしてポリエーテルケトン系共重合体が知られており、その利用面でのいくつかの提案がなされている（例えば、特開昭59-191322号公報を参照）。

しかしながら、これらの従来の樹脂は、ガラス転移温度（ T_g ）が低く、高耐熱性が要求される分野においては通用し難かったり、機械的強度等の機械的特性（例えば、引張強度、結節強度、ヤング率など）が、なお不十分であるなどの欠点を有している。また、樹脂によっては、ゲルが発生し易く、繊維に加工する際に支障をきたすなどの問題点もある。

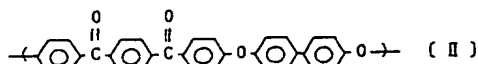
（発明が解決しようとする課題）

本発明は前記の事情を鑑みてなされたものである。

すなわち、本発明は、次の一般式（Ⅰ）



で表される繰り返し単位及び次の式（Ⅱ）



で表される繰り返し単位からなり、前記式（Ⅰ）で表される繰り返し単位の含有量と前記式（Ⅱ）で表される繰り返し単位の含有量との合計に対する該式（Ⅰ）で表される繰り返し単位の含有量の割合（モル比（ $(I) / (I) + (II)$ ））が0.1～0.5であるとともに、400℃における熔融粘度が500ポイズ以上であるポリエーテル系共重合体を、その融点よりも10ないし70℃高い温度において熔融紡糸してなることを特徴とするポリエーテル系共重合体繊維よりなるものである。

以下に、本発明について詳細に説明する。

ーポリエーテル系共重合体ー

本発明の樹脂組成物の配合成分として使用する

る。

本発明の目的は、前記問題点を解決し、ガラス転移温度が十分に高く、耐熱性に優れるとともに、機械的強度等の機械的性質に優れ、しかも、繊維への加工性（紡糸及び延伸加工等）にも優れるなどの利点を有する新規なポリマー繊維であるポリエーテル系共重合体繊維を提供することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ガラス転移温度が十分に高く、耐熱性に優れ、しかも機械的強度等の機械的性質に優れた特定のポリエーテル系共重合体を原料樹脂として用い、これを特定の条件で熔融紡糸してなる繊維、特に該熔融紡糸後、特定の延伸倍率に延伸してなる繊維が、前記目的を満足する優れたポリマー繊維であることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

前記ポリエーテル系共重合体において重要な点のひとつは、前記一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位と前記式（Ⅱ）で表される繰り返し単位からなり、かつ、これらの繰り返し単位の割合が、前記したように特定の範囲にある点である。

ここで、もし、前記一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位の割合（すなわち、モル比（ $(I) / ((I) + (II))$ ））が0.1未満であると、ポリマーの融点が高すぎて、熔融粘度が高くなり、成形性（熔融紡糸性）が低下する。また、該ポリマーに各種の添加成分を配合して樹脂組成物の繊維となす場合に、添加成分との熔融混合が困難となって、均一な樹脂組成物やその繊維の製造が困難となることがある。また、前記一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位の割合が0.5を超えると、結晶性の度合いが十分でなくなり、耐熱性が低下するほか、機械的強度や耐溶性、耐薬品性の低下を招くことになる。

なお、前記ポリエーテル系共重合体は、本発明の目的を阻害しない範囲内の割合で、他の繰り返し

し単位を含有していてもよい。

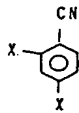
本発明においては、前記各種のポリエーテル系共重合体は、1種単独で使用してもよいし、所望に応じて、2種以上を混合物あるいは組成物などとして併用してもよい。

ーポリエーテル系共重合体の製造方法ー

前記ポリエーテル系共重合体は、その製造方法としては特に制限はなく、種々の方法に従って製造することができる。

本発明に好適なポリエーテル系共重合体の製造方法として、例えば、以下に示す方法などを挙げることができる。

すなわち、ジハロゲノベンズニトリルと1, 4-ビス(4-ハロベンゾイル)ベンゼンとの合計量に対してモル比で0.1~0.5に相当する量のジハロゲノベンズニトリルと、前記合計量とほぼ等モル量の4, 4'-ビフェノール(すなわち、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル)とを、アルカリ金属化合物及び中性極性溶媒の存在下に反応させ



(ただし、式中、X は前記と同じ意味である。)で表される2, 4-ジハロゲノベンズニトリルなどが好適に使用される。

これらの中でも、好ましいのは2, 6-ジクロロベンズニトリル、2, 6-ジフルオロベンズニトリル、2, 4-ジクロロベンズニトリル、2, 4-ジフルオロベンズニトリルであり、特に好ましいのは2, 6-ジクロロベンズニトリルである。

なお、これらは、1種単独で使用してもよいし、必要に応じて、2種以上を併用してもよい。

前記ジハロゲノベンズニトリルは、次式

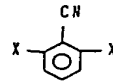


で表される4, 4'-ビフェノールとをアルカリ金属化合物及び中性極性溶媒の存在下で反応させる。

使用に供される前記アルカリ金属化合物は、前記4, 4'-ビフェノールをアルカリ金属塩にす

た後、得られた反応生成物と前記合計量に対してモル比で0.9~0.5に相当する量の1, 4-ビス(4-ハロベンゾイル)ベンゼンとの共重合反応を行うことにより製造する。

使用に供される前記ジハロゲノベンズニトリルとしては、2, 3-ジハロゲノベンズニトリル、2, 4-ジハロゲノベンズニトリル、2, 5-ジハロゲノベンズニトリル、2, 6-ジハロゲノベンズニトリル、3, 4-ジハロゲノベンズニトリル、3, 5-ジハロゲノベンズニトリルあるいはこれらの2種以上の混合物を挙げることができるが、通常は、例えば、次式



(ただし、式中、X はハロゲン原子であり、式中の2つのX は、互いに同一であってもよく、相違していてもよい。)

で表される2, 6-ジハロゲノベンズニトリルや、次式

ることのできるものであればよく、特に制限はないが、好ましいのはアルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩である。

前記アルカリ金属炭酸塩としては、例えば炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウムなどが挙げられる。

これらの中でも、好ましいのは炭酸ナトリウム、炭酸カリウムである。

前記アルカリ金属炭酸水素塩としては、例えば炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウムなどが挙げられる。

これらの中でも、好ましいのは炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムである。

上記各種のアルカリ金属化合物の中でも、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが特に好適に使用される。

なお、これらは、1種単独で使用してもよいし、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

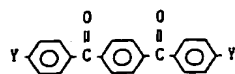
前記中性極性溶媒としては、例えばN, N-ジ

メチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジプロピルアセトアミド、N、N-ジメチル安息香酸アミド、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-イソブチル-2-ピロリドン、N-n-プロピル-2-ピロリドン、N-n-ブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3, 4, 5-トリメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ビペリドン、N-エチル-2-ビペリドン、N-イソプロピル-2-ビペリドン、N-メチル-6-メチル-2-ビペリドン、N-メチル-3-エチルビペリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-エチル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1-オキソスルホラン、N、N'-ジメチルイミダゾリ

ルの水酸基1個につき、通常1.03~2.50当量、好ましくは1.05~1.25当量とするのが適当である。

前記中性極性溶媒の使用量については、特に制限はないが、通常、前記ジハロゲノベンゾニトリルと前記4, 4'-ビフェノールと前記アルカリ金属化合物との合計100重量部当たり、200~2,000重量部の範囲で選ばれる。

前記アルカリ金属化合物及び前記中性極性溶媒の存在下での前記ジハロゲノベンゾニトリルと前記4, 4'-ビフェノールとの反応を行って得られる反応生成物と前記1, 4-ビス(4-ハロベンゾイル)ベンゼンを反応させる。使用に供される前記1, 4-ビス(4-ハロベンゾイル)ベンゼンは、次式



(ただし、式中、Yは、ハロゲン原子であり、式中の2つのYは、互いに同一であってもよく、相違していてもよい。)

ジノン(DMI)、ジフェニルスルホンなどが挙げられる。

好ましいのはNMP、DMI、スルホラン、ジフェニルスルホン及びジメチルスルホキシドであり、特に好ましいのはNMPである。

なお、これらの溶媒は、1種単独で使用してもよいし、必要に応じて、2種以上を併用してもよい。また、必要に応じて、例えば、芳香族炭化水素溶媒等の他の溶媒との混合溶媒として使用することができる。例えば、トルエン等の水と共沸しやすい芳香族炭化水素を前記中性極性溶媒と併用することにより、重合反応の際、縮合等によって生成する水を反応系から有効に除去することができる。

前記ジハロゲノベンゾニトリルの使用割合は、ジハロゲノベンゾニトリルと1, 4-ビス(4-ハロベンゾイル)ベンゼンとの合計量に対するモル比で、前記ジハロゲノベンゾニトリルが、通常、0.1~0.5の割合であり、前記アルカリ金属化合物の使用割合は、使用する4, 4'-ビフェノー

で表される化合物であり、これらの中でも1, 4-ビス(4-クロロベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-フルオロベンゾイル)ベンゼン、1-(4-クロロベンゾイル)-4-(4-フルオロベンゾイル)ベンゼンが好ましく、特に、1, 4-ビス(4-クロロベンゾイル)ベンゼン及びビス(4-フルオロベンゾイル)ベンゼンが好ましい。

なお、これらは、1種単独で使用してもよいし、必要に応じて、2種以上を併用してもよい。

前記1, 4-ビス(4-ハロベンゾイル)ベンゼンは、1, 4-ビス(4-ハロベンゾイル)ベンゼンとジハロゲノベンゾニトリルとの合計量の、前記4, 4'-ビフェノールの使用量に対するモル比が、通常、0.98~1.02、好ましくは1.00~1.01になるような割合で使用する。

ポリエーテル系共重合体を得るには、例えば、前記中性極性溶媒中に、前記ジハロゲノベンゾニトリルと、前記4, 4'-ビフェノールと、前記アルカリ金属化合物とを、同時に添加して、前記

ジハロゲンベンゾニトリルと前記4, 4'-ビフェノールの反応を行わせた後、更に前記1, 4-ビス(4-ハロベンゾイル)ベンゼンを添加し、通常は150~380℃、好ましくは180~330℃の範囲の温度において一連の反応を行わせる。反応温度が150℃未満では、反応速度が遅すぎて実用的ではないし、380℃を超えると、副反応を招くことがある。

また、この一連の反応の反応時間は、通常、0.1~10時間であり、好ましくは1~5時間である。

反応の終了後、得られるポリエーテル系共重合体を含有する中性極性溶媒溶液から、公知の方法に従って、ポリエーテル系共重合体を分離、精製することにより、ポリエーテル系共重合体を得ることができる。

このようにして、ポリエーテル系共重合体を簡単な工程で効率良く製造することができる。

しかも、前記ポリエーテル系共重合体含有の中性極性溶媒溶液から、高密度の大きいポリエーテ

性が高くなり過ぎて繊維への加工が困難となったり、あるいは紡糸原料の分解等の不都合を招くことがある。

なお、熔融紡糸温度とは、紡糸に際して樹脂(ポリエーテル系共重合体)を熔融させるための紡糸装置本体の加熱温度のことであり、紡出糸が紡出する紡糸口金の温度は、この熔融紡糸温度とは別途に定めることができる。この紡糸口金の温度は、必ずしも前記の $(T_m + 10)^\circ\text{C}$ ~ $(T_m + 70)^\circ\text{C}$ の範囲内としなくてもよく、適宜選定すればよいのであるが、通常は、熔融紡糸温度よりも5~20℃程度低めに設定するのが望ましい。

なお、前記ポリエーテル系共重合体は、通常、1種単独で熔融紡糸に供されるが、必要に応じて、2種以上を混合物や組成物などとして併用して熔融紡糸を行ってもよい。

また、前記ポリエーテル系共重合体は、所望に応じて、本発明の目的に支障のない範囲内で、他の樹脂や添加成分を適宜含有させて熔融紡糸に供することもできる。

ル系共重合体の粉末を得ることができる。

以上のようにして得られたポリエーテル系共重合体は、耐熱性、機械的強度等の特性に優れており、本発明のポリエーテル系共重合体繊維の素材として使用される。

ポリエーテル系共重合体繊維

本発明のポリエーテル系共重合体繊維(以下、これを共重合体繊維又は繊維と称することがある。)は、前記ポリエーテル系共重合体(以下、これを共重合体又は樹脂と称することがある。)を、その融点(以下、この融点を T_m で表すことがある。)より10~70℃高い温度、すなわち $(T_m + 10)^\circ\text{C}$ ~ $(T_m + 70)^\circ\text{C}$ の範囲内の温度(熔融紡糸温度)で熔融紡糸することにより製造される。

ここで、前記熔融紡糸温度が $(T_m + 10)^\circ\text{C}$ 未満であると、紡糸が困難となったり、紡糸における成形加工性が低下する。一方、 $(T_m + 70)^\circ\text{C}$ を超えると、紡糸におけるポリマーの流動

前記熔融紡糸に使用する紡糸装置としては、前記熔融紡糸温度を十分に達成できる適当な加熱機構を有するものであれば市販のものなど各種のものが使用可能であり、適宜目的に合わせて設定使用すればよい。例えば、500℃位まで昇温可能な熔融押出装置などを充當すればよい。

紡糸口金の種類としては、特に制限はなく、この分野で常用されている単一孔のノズル、多孔型の口金(単糸用のものやフィルター状繊維用のものを含む。)など各種のものを、目的に応じて適宜採用すればよい。

紡出糸の冷却、巻き取り方法としても、特に制限はなく、公知の技術等の各種の技法によって行うことができ、その手法や条件は目的に応じて適宜選定すればよい。

例えば、紡糸繊維の単糸デニールが1.000de以上の繊維を紡糸する場合には、紡糸口金の直下に冷却用の液浴を用いて固化させて、トルクワインダー等により巻き取る方式が好適に採用することができるし、1.000de以下の繊維の

場合には、空气中で冷却固化する方式が好適に採用されるであろう。

なお、この冷却速度を通宜制御するために、所望に応じて、紡糸口金の直後に加熱筒等の加熱装置を設け、これに紡出糸を通過させる方法を好適に採用することができる。

本発明のポリエーテル系共重合体繊維は、上記の溶融紡糸後、延伸処理等の後処理を施してもよいし、使用目的によっては、特に施さないでもよいし、いずれでもよいが、一般的には、少なくとも延伸処理を施すことが好ましい。

適当な延伸処理を施すことにより、得られる繊維の機械的強度等の機械的性質などをより一層向上させることができるからである。

この延伸処理は、通常、使用する樹脂（ポリエーテル系共重合体）のガラス転移温度（ T_g ）よりも10～60℃高い温度で行うことが望ましい。

ここで、延伸温度が（ $T_g + 10$ ）℃より低いと、延伸性が低下し、一方、（ $T_g + 60$ ）℃より高いと、毛羽やラップが発生し、安定した延伸

ができないことがある。

この延伸は、延伸倍率が、通常、1.5以上、好ましくは2～10となるように行うことが望ましい。

この延伸倍率が、1.5未満では、十分な延伸効果が得られず、特に引張強度等の機械的性質の向上が不十分となる。

なお、一般に、この延伸後、延伸された繊維に適宜加熱処理を施すことが望ましい。

この加熱処理は、通常、樹脂（ポリエーテル系共重合体）の結晶化温度より高く、かつ融点よりも低い温度範囲内の温度で、必要に応じ緊張下又は無緊張下で行うことができる。

このように延伸後の繊維に加熱処理を施すことにより、繊維の強度を更に向上させることができる。

なお、前記延伸処理及び加熱処理は、前記溶融紡糸と組み合わせて連続的操作によって行うことができる。

このようにして本発明のポリエーテル系共重合

体繊維を得ることができる。

これらのポリエーテル系共重合体繊維は、耐熱性に優れるとともに、引張強度等の機械的強度等の機械的性質に優れるほか、耐溶剤性や耐薬品性にも優れるという利点を有しており、例えば、複合材料の素材、繊維物材料等をはじめとする各種のポリマー繊維の利用分野に好適に利用することができる。

〔実施例〕

次に、本発明の実施例及び比較例を示し、本発明について更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

①ポリエーテル系共重合体の製造例

トルエンを満たしたディーンスタルクトラップ、攪拌装置及びアルゴンガス吹込管を備えた内容積5ℓの反応器に、2,6-ジクロロベンゾニトリル38.70g（0.225モル）、4,4'-ビ

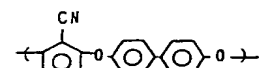
フェノール139.66g（0.75モル）、炭酸カリウム124.39g（0.9モル）及びN-メチル-2-ピロリドン1.5ℓを入れ、アルゴンガスを吹込みながら、1時間かけて室温より195℃まで昇温した。

昇温後、少量のトルエンを加えて生成する水を共沸により除去した。

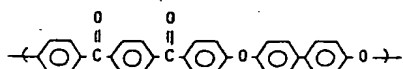
次いで、温度195℃にて30分間反応を行った後、1,4-ビス（4-フルオロベンゾイル）ベンゼン169.2g（0.525モル）をN-メチル-2-ピロリドン1.5ℓに溶解した溶液を加えて、更に1時間反応を行った。

反応終了後、生成物をブレンダーで粉碎し、アセトン、メタノール、水、アセトンの順に洗浄を行ってから、乾燥させて、白色粉末状の共重合体304.0g（収率98%）を得た。

この得られた共重合体の構造は次の繰り返し単位 (I)



及び次の繰り返し単位 (II)



とからなり、繰り返し単位 (I) と繰り返し単位 (II) の割合がモル比で 0.30 : 0.70 であるポリエーテル系共重合体であった。

また、この共重合体の特性について測定したところ、温度 400℃ における熔融粘度 (ゼロ剪断粘度) は 13,000 ポイズであり、ガラス転移温度は 190℃、結晶融点は 384℃、熱分解開始温度 564℃ (空气中、5%重量減) であり、高い耐熱性を示した。

② ポリエーテル系共重合体繊維の製造例

上記の①で製造したポリエーテル系共重合体を 400℃ に加熱して熔融し、これを内径 1.0mm、

にしてポリエーテル系共重合体繊維 (延伸糸) を製造し、前記各物性を測定した。

結果を第 1 表に示す。

実施例 3

延伸倍率を 4 とし、かつ延伸温度を 210℃ とした以外は実施例 1 の②と同様にしてポリエーテル系共重合体繊維 (延伸糸) を製造し、前記各物性を測定した。

結果を第 1 表に示す。

実施例 4

実施例 1 の①で製造したポリエーテル系共重合体を 400℃ に加熱して熔融し、これを内径 0.45mm、長さ 1.35mm、孔数 60 の紡糸口金を用いて紡糸した。なお、紡糸口金の温度は、390℃ に設定しておいた。この紡出糸を、紡糸口金の出口に設けてある温度 300℃ に保持した長さ 300mm の加熱筒を連続的に通過させ、空冷してから給油して、速度 150m/min で巻き取って 80

長さ 1.0mm のノズルを用いてノズル温度 390℃ の条件下に紡糸した。その後、直ちに紡出糸を 300℃ に保持した長さ 30cm の加熱筒を通過させてから空冷し、速度 120m/min で巻き取って 35 デニールの末延伸糸 (末延伸ポリエーテル系共重合体繊維) を得た。

次に、この末延伸糸を、延伸温度 200℃ の条件で、延伸ローラにより延伸倍率が 2 となるように延伸し、更に熱板ヒーターにより熱処理温度 240℃ の条件で熱処理を行ってポリエーテル系共重合体繊維 (延伸糸) を得た。

この延伸ポリエーテル系共重合体繊維について、引張強度、伸度、結節強度及びヤング率を測定した。

結果を第 1 表に示す。

なお、これらの物性の測定は、いずれも、JIS-L-1013-81 に準拠して行った。

実施例 2

延伸倍率を 3 とした以外は実施例 1 の②と同様

0 デニール/60 フィラメントの末延伸糸 (末延伸ポリエーテル系共重合体繊維) を得た。

次に、この末延伸糸を、延伸温度 200℃ の条件で、延伸ローラにより延伸倍率が 2 となるように延伸し、更に熱板ヒーターにより熱処理温度 240℃ の条件で熱処理を行って延伸糸 (延伸ポリエーテル系共重合体繊維) を得た。

このポリエーテル系共重合体繊維 (延伸糸) について、実施例 1 の②の測定方法と同様にして、前記各物性を測定した。

結果を第 1 表に示す。

実施例 5

延伸倍率を 3 とした以外は実施例 4 と同様にしてポリエーテル系共重合体繊維 (延伸糸) を製造し、前記各物性を測定した。

結果を第 1 表に示す。

実施例 6

延伸倍率を 4 とし、かつ延伸温度を 210℃ と

した以外は実施例4と同様にしてポリエーテル系共重合体繊維(延伸系)を製造し、前記各物性を測定した。

結果を第1表に示す。

実施例7

① ポリエーテル系共重合体の製造例

2,6-ジクロロベンゾニトリルと1,4-ビス(4-フルオロベンゾイル)ベンゼンの仕込み割合(モル比)を3:7に代えて4:6とした以外は実施例1の①と同様にして共重合体を製造した。

この共重合体は、実施例1の①に示した繰り返し単位〔I〕と繰り返し単位〔II〕からなり、該繰り返し単位〔I〕と繰り返し単位〔II〕の割合がモル比で0.4:0.6であるポリエーテル系共重合体であった。

また、この共重合体の特性について測定したところ、この共重合体は、温度400℃における熔融粘度(ゼロ剪断粘度)が14,000ポイズで

結果を第1表に示す。

実施例9

延伸倍率を4とし、かつ、延伸温度を220℃とした以外は実施例7の②と同様にしてポリエーテル系共重合体繊維(延伸系)を製造し、前記各物性を測定した。

結果を第1表に示す。

実施例10

実施例1の①で得た共重合体に代えて実施例7の①で得た共重合体を用い、かつ、延伸温度を210、熱処理温度を250℃とした以外は、実施例4と同様にして延伸倍率が2の延伸系(延伸ポリエーテル系共重合体繊維)を製造し、前記各物性を測定した。

結果を第1表に示す。

実施例11

延伸倍率を3とし、かつ、延伸温度を220℃

あり、ガラス転移温度が193℃、結晶融点が352℃、熱分解開始温度が570℃(空气中、5%重量減)であり、高い耐熱性を示した。

② ポリエーテル系共重合体繊維の製造例

実施例1の①で得たポリエーテル系共重合体に代えて上記の①で得られたポリエーテル系共重合体を用い、かつ、延伸温度を210℃、熱処理温度を250℃とした以外は実施例1の②と同様にして延伸倍率が2の延伸系であるポリエーテル系共重合体繊維を得た。

このポリエーテル系共重合体繊維(延伸系)について実施例1の②と同様の測定法により前記各物性を測定した。

結果を第1表に示す。

実施例8

延伸倍率を3とした以外は実施例7の②と同様にしてポリエーテル系共重合体繊維(延伸系)を製造し、前記各物性を測定した。

とした以外は実施例10と同様にしてポリエーテル系共重合体繊維(延伸系)を製造し、前記各物性を測定した。

結果を第1表に示す。

実施例12

延伸倍率を4とし、延伸温度を220℃とした以外は実施例10と同様にしてポリエーテル系共重合体繊維(延伸系)を製造し、前記各物性を測定した。

結果を第1表に示す。

比較例1

実施例1の①で得た共重合体に代えて市販のポリエーテルエーテルケトン(ICI社製:Vitrex PEEK450G)を用い、第1表に示す条件を採用した以外は、実施例1の②と同様にして延伸倍率が2の延伸系を得た。

この延伸系について実施例1の②と同様の測定法により、前記各物性を測定した。

結果を第1表に示す。

例4と同様にして延伸糸を製造し、前記各物性を測定した。

結果を第1表に示す。

比較例2及び3

延伸倍率をそれぞれ3及び4とした以外は比較例1と同様にして延伸糸を製造し、前記各物性を測定した。

結果を第1表に示す。

比較例4

実施例1の①で得た共重合体に代えて市販のポリエーテルエーテルケトン(ICI社製:Vitrex PEEK450G)を用い、第1表に示す条件を採用した以外は、実施例4と同様にして延伸倍率が2の延伸糸を得た。

この延伸糸について実施例1の②と同様の測定法により、前記各物性を測定した。

結果を第1表に示す。

比較例5及び6

延伸倍率をそれぞれ3及び4とした以外は比較

第1表

	延伸倍率	延伸温度 (℃)	熱処理温度 (℃)	引張強度 (g/de.)	伸度 (%)	結節強度 (g/de)	ヤング率 (kg/mm ²)
実施例1	2.0	200	240	5.3	3.0	3.4	900
実施例2	3.0	200	240	5.7	2.9	3.7	1.000
実施例3	4.0	210	240	6.1	2.0	4.1	1.050
実施例4	2.0	200	240	5.9	3.1	3.8	1.040
実施例5	3.0	200	240	6.1	2.4	4.0	1.150
実施例6	4.0	210	240	6.7	1.5	4.4	1.100
実施例7	2.0	210	250	6.6	4.0	4.3	1.000
実施例8	3.0	210	250	7.5	3.5	4.7	1.050
実施例9	4.0	220	250	7.8	2.8	5.0	1.200
実施例10	2.0	210	250	7.0	3.1	4.8	1.000
実施例11	3.0	220	250	8.0	2.7	5.3	1.200
実施例12	4.0	220	250	8.4	2.0	5.4	1.250
比較例1	2.0	160	200	3.8	2.4	2.5	800
比較例2	3.0	160	200	4.3	1.8	2.8	840
比較例3	4.0	160	200	4.7	1.1	3.1	880
比較例4	2.0	160	200	4.0	2.2	2.6	910
比較例5	3.0	160	200	4.6	1.9	3.1	950
比較例6	4.0	160	200	5.2	7	3.3	1.000

〔発明の効果〕

本発明によると、特定のポリエーテル系共重合体を特定の条件で紡糸して繊維となしており、特にその紡糸後、特定の延伸倍率で延伸して繊維となしているので、耐熱性に優れるとともに、例えば、従来のポリエーテルエーテルケトン等の従来のエンジニアリング樹脂からなる繊維と比較しても著しく機械的強度等の機械的特性に優れるなどの利点を有する新規なポリマー繊維を提供することができる。

出願人 出光興産株式会社
代理人 弁理士 穂高哲夫

手続補正書

平成3年3月20日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第338095号

2. 発明の名称

ポリエーテル系共重合体繊維

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号

名称 出光興産株式会社

4. 代理人 〒104

居所 東京都中央区八丁堀4-9-6

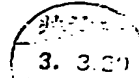
塩部ビル TEL 03-3555-0224

氏名 (8649) 弁理士 穂高哲夫



5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄



6. 補正の内容

(1)明細書の特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2)明細書第3頁上から第8行目の「(例えば、特開昭59-191322号公報」とあるのを「(例えば、特開昭54-90296号公報」と補正する。

(3)明細書第5頁下から第10行目の「(モル比{[I]/[I]+[II]})」とあるのを「(モル比{[I]/([I]+[II])})」と補正する。

(4)明細書第5頁末行の「樹脂組成物の配合成分として使用する」とあるのを「ポリエーテル系共重合体繊維の原料樹脂として使用する」と補正する。

(5)明細書第11頁下から第3行目の「1-メチル-1-オキソスルホラン、」とあるのを「スルホラン、1-メチル-1-オキソスルホラン、」と補正する。

(6)明細書第13頁上から第6行目の「前記4、

4'-ビフェノールと」とあるのを「前記1、4-ビス(4-ハロベンゾイル)ベンゼンと前記4、4'-ビフェノールと」と補正する。

(7)明細書第14頁上から第7行目の「ビス(4-フルオロベンゾイル)ベンゼン」とあるのを「1、4-ビス(4-フルオロベンゾイル)ベンゼン」と補正する。

(8)明細書第18頁下から第4行目及び末行の「de」とあるのを「d」と補正する。

(9)明細書第23頁下から第6行目の「結晶融点は384℃、」とあるのを「結晶融点は384℃、結晶化温度は230℃であり、」と補正する。

(10)明細書第24頁上から第5行目の「末延伸糸」とあるのを「未延伸糸」と補正する。

(11)明細書第26頁上から第1~2行目の「末延伸糸(末延伸ポリエーテル系共重合体繊維)」とあるのを「未延伸糸(未延伸ポリエーテル系共重合体繊維)」と補正する。

(12)明細書第26頁上から第3行目の「末延伸

糸」とあるのを「未延伸糸」と補正する。

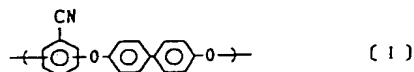
(13)明細書第28頁上から第2～3行目の「
(空气中、5%重量減)であり、」とあるのを
「(空气中、5%重量減)、結晶化温度が23
5℃であり、」と補正する。

(14)明細書第30頁下から第5行目の「P E E
K 4 5 0 G)」とあるのを「P E E K 4 5 0 G,
T m : 3 4 0℃, T g : 1 4 4℃, T c : 1 9
0℃」と補正する。

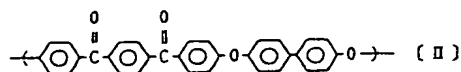
以 上

2. 特許請求の範囲

1. 次の一般式 (I)



で表される繰り返し単位及び次の式 (II)



で表される繰り返し単位からなり、前記式

(I) で表される繰り返し単位の含有量と前
記式 (II) で表される繰り返し単位の含有量
との合計に対する該式 (I) で表される繰
り返し単位の含有量の割合 (モル比 $\{(I) /$
 $\{(I) + (II)\})$) が0.1～0.5で
あるとともに、400℃における熔融粘度が
500ポイズ以上であるポリエーテル系共重
合体を、その融点よりも10ないし70℃高
い温度において熔融紡糸してなることを特徴
とするポリエーテル系共重合体繊維。

2. 請求項1に記載のポリエーテル系共重合体
を、その融点よりも10ないし70℃高い温
度において熔融紡糸した後、そのガラス転移
温度よりも10ないし60℃高い温度におい
て、延伸倍率1.5以上に延伸してなること
を特徴とするポリエーテル系共重合体繊維。